

Japanese Laid-Open Patent Application No.5-263296

1/1 WPIL - (C) Derwent

AN - 1993-357586 [45]

XA - C1993-158705

TI - Formation of glazed coating film - using a dilute electrocoating cpd. contg. 2 acrylic copolymer one of which has alkoxysilane gp. and crosslinking agents

DC - A14 A82 G02 M11

PA - (NIPA ) NIPPON PAINT CO LTD

- (TORA ) TORAY IND INC

PN - JP05263296 A 19931012 DW1993-45 C25D-013/00 9p \*  
AP: 1991JP-0349219 19911206

PR - 1991JP-0204982 19910514

AB - JP05263296 A

Method comprises using a dilute electrocoating cpd. comprising (A) water-soluble or -dispersible acrylic copolymer (5-50 wt.% of solid), (B) water soluble or water dispersible acrylic copolymer resin contg. alkoxysilane gp. (20-75 wt.% of solid), (C) crosslinking agent (20-60 wt.% of solid), (D) crosslinking resin particles having average size of 0.02-30 micron excluding the crosslinking resin particles from (A) (1-100 PHR).

- USE/ADVANTAGE - The degree of glazing is controlled while maintaining a stable glazing coating for a long period.
- In an example, water soluble acrylic copolymer resin varnish (40 wt.% of solid), trimethylamine (0.6 equiv. to the carboxylic gp. in the varnish), butoxy-methoxymethylol melamine resin (20 wt.% of solid), water soluble acrylic copolymer varnish (40 wt.%), and crosslinking agent particles (10 PHR) were mixed together and were diluted by water to obtain the glazing coating compsn. with 15% solid content. On an alumite treated (9 micron) Al plate (anode), the electrocoating was applied in the glazing compsn. while applying DC 160 V for 2.5 min., followed by baking at 180 deg.C for 30 min. The adhesiveness of the coating with Al plate was good and the coating hardness was 4H grade. (Dwg.0/0)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263296

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 13/00	G			
C 0 9 D 5/00	P N Y	6904-4 J		
5/44	P R S	7211-4 J		
C 2 5 D 13/06	B			
13/10	B			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-349219

(22)出願日 平成3年(1991)12月6日

(31)優先権主張番号 特願平3-204982

(32)優先日 平3(1991)5月14日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 西谷 幸彦

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 大栗 弘之

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社東京事業所内

(74)代理人 弁理士 高石 橘馬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 艶消し塗膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】(A) 水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂

(B) アルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂

(C) 架橋剤

(D) 架橋性樹脂粒子を主成分とする艶消し電着塗料組成物を希釈して、電着塗装によって艶消し塗膜を形成する方法。

【効果】 艶消し度合を(A)成分、(B)成分によってコントロールが可能となり、塗膜物性が向上し、(D)成分により艶ムラが起きず、幅広い用途に使用可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(D)を主成分とする艶消し電着塗料組成物を希釈して、電着することを特徴とする艶消し塗膜の形成方法。

(A) 水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂 5～50固形分重量%

(B) アルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂 20～75固形分重量%

(C) 架橋剤 20～60固形分重量%

(D) 平均粒径 0.02～30 $\mu\text{m}$ の(B)成分からの架橋性樹脂粒子を除いた架橋性樹脂粒子 1～100PHR

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、艶消し塗膜の形成方法に関し、特にアクリル共重合樹脂とアルコキシシラン化合物とアクリルモノマーを重合して得られるアクリル共重合樹脂、さらに架橋性樹脂粒子を併用し、架橋させることにより、艶消し度をコントロールするとともに、長期間さらに部位的にも安定な艶ムラの起きない艶消し電着塗装方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電着塗装によって艶消し塗膜を得る方法としては、シリカ微粉末などの無機顔料を含有させる方法（例えば、特開昭56-75596号）、ポリエチレンやポリプロピレンなどの微粉末を含有させる方法（例えば、特開昭60-135466号）、電着塗膜を酸性処理液で後処理する方法（例えば、特開昭52-137444号）等が提案されている。しかしながら、これらの方法では、艶消し効果の持続性や艶が一定にならずに艶ムラが生じたり、後処理方法では工程が多くなり、処理溶液からの引き上げ時や水洗時に艶ムラが生じ、さらに塗膜性能の面で副作用が生じる等の欠点がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の欠点を克服した電着塗料の艶消し方法として、アルコキシシラン基を側鎖に導入し、共重合樹脂中に不溶性の粒子内ゲル構造を形成する方法が、特公昭62-24519号公報に記載されている。しかしながら、この方法では、塗装条件により艶が変動する問題点があり、さらに艶消し度をコントロールすることが不十分であり、完全艶消しから僅かに艶が消えたレベルまでの市場ニーズに対応が出来ない。また、形成された艶消し塗膜の用途に応じて、塗膜の柔軟度も硬いものから柔らかいものまで幅広く揃える必要があり、前記方法では柔軟度のコントロールが不十分であり、さらにまた、ラインの条件変動による艶の変化に対処することが困難である。他方、電着塗料組成物中に架橋性樹脂粒子を艶消し剤として添加し、母体樹脂と架橋性樹脂粒子との界面での屈折率の差により艶消し効果を得ることも、例えば特開昭56-49766号、特開昭58-93

762号、特開昭63-63760号、特開昭63-41570号等、種々の技術が提案されている。しかしながら、この種技術にあっては、母体樹脂と樹脂粒子の屈折率の差が極めて重要であって、その差があまりに大にすぎると塗膜白濁の原因となるし、また差が小にすぎると艶消し効果が得られず、従って架橋性樹脂粒子と母体樹脂の組合せにより、それぞれの屈折率を十分に管理せねばならぬという技術上の問題点を有している。本発明では、上記課題をバランスよく解決する塗料及び塗装方法を提供することが可能となった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記

(A) 水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂 5～50固形分重量%

(B) アルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂 20～75固形分重量%

(C) 架橋剤 20～60固形分重量%

(D) 平均粒径 0.02～30 $\mu\text{m}$ の(B)成分からの架橋性樹脂粒子を除いた架橋性樹脂粒子 1～100PHR

（以下「平均粒径 0.02～30 $\mu\text{m}$ の架橋性樹脂粒子」という）を主成分とする艶消し電着塗料組成物を電着する艶消し塗膜の形成方法である。

## 【0005】本発明を以下詳細に説明する。

(A) 水分散性又は水分散型アクリル共重合樹脂

(A)成分として、(1)例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、イタコン酸、マレイン酸などの1種又は2種以上のエチレン性不飽和カルボン酸と、(2)例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの1種又は2種以上の水酸基含有アクリル系単量体と、さらに(3)他の共重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体、例えばアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニルなどのビニル化合物、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの1種又は2種以上の共重合により製造せられる。(A)成分は、後述する(B)成分と相溶しなければならず、(B)成分と相溶する点で、溶解性パラメーター(SP値)の(A)成分と(B)成分の差( $\Delta\text{SP}$ )が2以下であることが好ましい。

【0006】また、艶消し度と塗膜の柔軟度等の物性をコントロールするために、(A)成分を下記(A-1)、(A-2)及び(A-3)成分を選択することが好ましい。(A-1)成分は、(B)成分よりガラス転移温度が10～40℃高いアクリル共重合樹脂であり、(A-2)成分は(B)成分とガラス転移温度差が5℃以内のアクリル共重合樹脂、(A-3)成分は(B)成分よりガラス転移温度が10～40℃低いアクリル共重合樹脂である。

(A-1)、(A-2) 及び (A-3) は、ガラス転移温度（高分子刊行会発行「塗料用合成樹脂入門」10、アクリル樹脂参照）を考慮に、(B) 成分のガラス転移温度との差を上記3種類のものを重合して得る。

【0007】(A) 成分を水溶性又は水分散型とするために、(A) 成分のカルボキシル基の少なくとも一部を塩基性物質、例えば有機アミンあるいはアンモニアで中和し、水溶性ないしは水分散型として使用せられる。かかる塩基性物質としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどの有機アミンあるいはアンモニアが好適に使用される。

【0008】(A) 成分の重合方法としては、公知の溶液重合、非水分散重合、塊状重合などを使用することができ、また乳化重合、乳化重合からの溶剤置換などを使用できる。

【0009】(B) アルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂

本発明で用いるアルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂及び加水分解縮合物は、(B-0) アルコキシ基を少なくとも1個アルコキシシラン基中に含み、分子内に重合性不飽和二重結合とアルコキシシラン基とを含有する化合物と、アクリルモノマーを重合して得られる。アクリルモノマーとしては、(B-1) 例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、イタコン酸、マレイン酸などの1種又は2種以上のエチレン性不飽和カルボン酸と、(B-2) 例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの1種又は2種以上の水酸基含有アクリル系単量体と、さらに(B-3) 他の共重合可能な $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体、例えばアクリル酸エステル、タアクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニルなどのビニル化合物、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの1種又は2種以上の共重合により製造せられる。本発明では、該アクリル共重合樹脂の加水分解縮合物を含む。

【0010】(B-0) 成分としては、ジビニルジメトキシシラン、ジビニル- $\beta$ -ジメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリペントキシシラン、ビニルトリ- $\beta$ -メトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、トリメトキシアリルシラン、トリエトキシアリルシラン、(メタ)アクリロイロメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイロエチルトリメ

トキシシラン、(メタ)アクリロイロプロピルトリメトキシシランなどのような不飽和ジアルコキシシラン化合物又は不飽和トリアルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0011】(B) 成分中における(B-0)成分は、(B)成分の固形分に対して固形分で、好ましくは1~30重量%である。1重量%未満では、艶消し効果が十分に得られず、30重量%を越えると、均一な塗膜が得られない。好ましい酸価は30~100で、より好ましくは40~70である。酸価が30以上であれば、水溶性又は水分散型となりやすい傾向であり、酸価が100以下であれば電着塗装後塗膜の再溶解を起こさず、耐水性が十分に得られる傾向である。好ましい水酸基価は30~150で、より好ましくは40~100である。水酸基価が30以上であれば、硬化性が十分となる傾向で、水酸基価が150以下であれば、耐水性が十分に得られる傾向である。好ましい数平均分子量は3,000~70,000で、より好ましくは10,000~50,000である。数平均分子量が3,000以上であれば、塗膜耐久性が十分に得られる傾向で、数平均分子量が70,000以下であれば水溶性又は水分散型となりやすく、粘度が適切で取り扱いの点でも良好な傾向である。好ましいガラス転移温度は-20~60℃で、より好ましくは0~40℃である。ガラス転移温度が-20℃以上であれば、塗膜硬度・耐久性・強度が十分に得られる傾向であり、60℃以下であれば塗膜の柔軟性が十分に得られる傾向である。

【0012】(B) 成分におけるアクリルモノマーは、好ましくは70~99重量%で、70重量%未満では均一な塗膜が得られず、99重量%を越えると艶消し効果が不十分となる。

【0013】(B-1) 成分のエチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、所定の酸価を与える必要量用いられる。

【0014】(B-2) 成分の水酸基含有アクリル系単量体は、所定の水酸基価を与える必要量用いられる。

(B) 成分を水溶性又は水分散型とするためには、(A)成分と同じ方法で中和すればよい。また、(B)成分の重合方法としても(A)成分と同じ方法でよい。なお、(B)成分は共重合樹脂中に不溶性の粒子内ゲル構造を形成する。

【0015】(C) 架橋剤

本発明で用いる架橋剤は、アミノ樹脂及び/又はブロックイソシアネート化合物である。アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、ベンゾブアミン樹脂等であり、好ましくはメラミン樹脂である。n-ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂等のアルコキシ基がメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基などであるアルコキシメチルメラミン樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、通常メラミンにホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒドを付加反応又は付加縮合反応させて得られたものに、炭素数1~4の1価アル

コールでエーテル化して得られる。本発明では、水溶性の点でメチル／ブチル混合エーテル型メラミンが好適に用いられる。

【0016】また、ブロックイソシアネート化合物は、以下のブロック剤でイソシアネートの反応をブロックしたもので、ブロック剤（ ）内は解離温度）としては、メタノール（180～185℃）、エタノール（180～185℃）、*n*-ペンタノール（205～210℃）、エチレングリコールヒドリン（155～160℃）、イソプロピルアルコール（170～175℃）等のアルコール類、フェノール（140～145℃）、*p*-ニトロフェノール（120～125℃）、クレゾール（135～140℃）等のフェノール類、アセチルアセトン（105～110℃）、アセト酢酸エチル（125～130℃）、MEKオキシム（150～155℃）、 $\epsilon$ -カプロラクタム（140～144℃）等である。好ましくは、解離温度が100～180℃のブロック剤を、より好ましくは120～160℃の解離温度のブロック剤を用いる。イソシアネート化合物としては、TDI系、MDI系、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）系、IPDI（イソホロンジイソシアネート）系等の脂肪族、脂環族の多官能イソシアネートを適宜1種又は2種以上用いる。必要により錫系触媒を用いてもよい。アミノ樹脂とブロックイソシアネート化合物を併用してもよく、その場合各々の反応性の欠点を補完することにより、一段とバランスが得られることになる。

【0017】(D) 平均粒径0.02～30 $\mu$ mの架橋性樹脂粒子

本発明で用いる平均粒径0.02～30 $\mu$ mの架橋性樹脂粒子は、(B)成分で形成する架橋性樹脂粒子を除いた粒子であり、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のいずれの樹脂であってかまわないが、製法の容易さからアクリル樹脂粒子であることが特に好ましい。

【0018】粒子径0.02～30 $\mu$ mの架橋アクリル樹脂微粒子は、

(a) 分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体（架橋用単量体）、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、1.3-ブチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1.4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1.6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリ

トールテトラメタアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアタロキシジメタアクリレート、1.1.1-トリスヒドロキシメチルエタングジアクリレート、1.1.1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1.1.1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタアクリレート、1.1.1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタアクリレート、1.1.1-トリヒドロキシメチルプロパングジアクリレート、1.1.1-トリヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1.1.1-トリヒドロキシメチルプロパンジメタアクリレート、1.1.1-トリヒドロキシメチルプロパントリメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート及びジビニルベンゼン。

【0019】(b) 分子内に重合可能な基を一つ有する単官能性単量体、例えば

1) カルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など。

2) ヒドロキシル基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタアクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど。

3) 含窒素アルキルアクリレートもしくはメタアクリレート、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレートなど。

4) 重合性アミド、例えばアクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなど。

5) 重合性ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

【0020】6) アルキルアクリレートもしくはメタアクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど。

7) 重合性芳香族化合物、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレンなど。

8)  $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレンなど。

9) ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど。

10) ジエン化合物、例えばブタジエン、イソプレンなど。

【0021】11) 含ケイ素アルキルアクリレート、メタアクリレートもしくは含ケイ素ビニル化合物、例えば $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど。

12) 含フッ素化合物の少なくとも1種を、通常の乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、NAD重合、沈殿重合、後乳化法等により共重合させ、所望により粉碎、筋分けすることにより得られるが、所定粒径の微粒子を得るのに乳化重合法、ソープフリー重合法によるのが最も好都合である。

【0022】上記重合に際してアクリル樹脂の場合、スルホン酸基、硫酸エステル基等を持つ開始剤を用いてエチレン性不飽和単量体を重合する方法、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基等を有する乳化剤を用いてエチレン性不飽和単量体を重合する方法、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基等を有する単量体を用い重合する方法等により、酸性基を架橋樹脂粒子表面に担持させるのが好都合である。

【0023】スルホン酸基、硫酸エステル基等を有する開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどが挙げられ、所望により他の重合開始剤、例えば有機過氧化物、有機アゾ化合物、レドックス開始剤などとの組合せで使用せられる。かかる重合開始剤は、あらかじめ反応媒体中へ入れておいてもよく、また構成モノマーと同時に滴下してもよい。これらの重合開始剤の使用量は、通常全単量体に対して0.05～5%、好ましくは0.1～3%の範囲で選定されるが、本発明ではスルホン酸基、硫酸エステル基の担持を重合開始剤のみにゆだねる場合、該重合開始剤使用量は、所定量の酸性基を粒子表面に担持せしめるに必要な量を使用する必要があることは当然である。さらに必要に応じて、通常の連鎖移動剤（例えば、ラウリルメルカプタン、ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類）を適量併用してもよい。平均粒径が0.02μm未満では艶消し効果が少なく、艶ムラが起きやすく、30μmを越えると塗膜がザラツキ汚れやすくなる。好ましくは0.1～5μmである。

【0024】水性媒体又は非水性有機媒体中で製造した架橋樹脂粒子は、口過、スプレー乾燥、凍結乾燥などの方法で微小樹脂粒子を単離し、そのままもしくはミルなどを用いて適当な粒径に粉碎して用いることもできるし、さらに合成した分散液をそのまま、又は溶媒置換により媒体を置換して用いることができる。一般的に言って、得られる粒子の粒径は、その重合法によってコントロールするのが望ましい。0.02～0.6μmの粒子に対しては乳化重合法、NAD法が、0.2～30μmの粒子に対しては沈殿重合法が適している。

【0025】本発明で(A)、(B)、(C)及び(D)成分の混合割合は、(A)が5～50固形分重量%、(B)が20～75固形分重量%、(C)が20～60固形分重量%、(D)が1～100PHR、好ましくは5～50PHRである。好ましくは、上記範囲内で所望の艶消し度になるよう選択すればよい。(A)が5重量%未満では、塗膜の艶

が引けすぎてザラザラして汚れやすく、50重量%を越えると、塗膜の艶消し効果が不十分となる。(B)が20重量%未満では、塗膜の艶消し効果が不十分で、75重量%を越えると塗膜の艶が引けすぎて、ザラザラして汚れやすくなる。(C)が20重量%未満では、硬化が不十分で塗膜強度が不足し、60重量%を越えると、硬くてもろい塗膜となる。(D)が1PHR未満では色ムラが出やすく、100PHRでは塗装作業性が低下する。本発明では、(D)成分を艶ムラ防止とダイス目防止の点でレベルアップのため配合するが、(D)成分がなくても、艶消し塗膜を形成する本発明の目的を達成できる。

【0026】「水分散性」と「水溶性」は、酸価と中和度によってコントロール可能である。例えば中和度100のとき、酸価が40では「水分散性」となり、酸価が50では「水溶性」となる。(A)、(B)、(C)及び(D)成分を塩基を含む水性媒体中に分散される。これらの酸及び塩基は、電着可能な水溶性樹脂を中和するために用いられる。中和に用いられる塩基としては、例えばアンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジエチルアミン、モルホリン、水酸化カリウムなどがある。水性媒体は、水か又は水と水混和性有機溶剤との混合である。必要に応じ、水性媒体は水不混和性有機溶剤を含んでいてもよい。水混和性有機溶剤の例には、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、メチルエチルケトンなどがある。また、水不混和性有機溶剤の例には、キシレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、2-エチルヘキサノールなどがある。

【0027】さらに、所望により乾きムラ、水洗性を改善するための界面活性剤、艶消し補助及び平滑性改善のための顔料、平滑性、艶消し改善のためのワックス、ラテックス等、着色剤、可塑剤、酸性・塩基性物質等を適宜加えることができる。本発明では、カルボキシル基のようなアニオン性官能基を持っているためアニオン型電着塗装となるが、正の電荷と親水性を与えるようなアミノ基等のカチオン性官能基を持たせることにより、カチオン型電着塗装にも使用できる。このような樹脂の例には、エポキシ系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリブタジエン系など、各種のものが知られている。

【0028】本発明における艶消し電着塗装を実施する場合の電着塗料浴の固形分濃度は、4～15重量%が適当である。4重量%以下の場合には塗装電圧が高くなりすぎ、15重量%以上では塗装系の系外への損失が大きくなり経済的でない。また、電着塗装は電着塗料浴温度15～35℃、塗装電圧80～350V及び電着時間1～5分の条件で通常行われる。電着塗装された被塗物は必要により水洗され、ついで150～200℃で15～60

分間、加熱硬化される。かくして、所望の艶消し効果を有する電着塗膜が形成される。乾燥膜厚は、15～30 μm が好適である。本発明の艶消し電着塗装方法に適用できる被塗物は、導電性を有するものであれば特に限定されないが、被塗物としてアルミニウム又はアルミニウム合金を用いた場合には、平滑性等の性能にも優れた均一な艶消し塗膜が得られることから、特に本発明の方法が好適である。本発明方法は、電着塗装物全般にわたって適用されるものであるが、特にアルミサッシの艶消しに好適である。

#### 【0029】

【作用】水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂（A成分）にアルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂（B成分）、さらに架橋性樹脂粒子（D成分）を混合することにより、任意の艶を、しかも安定的に、艶ムラのない艶消し塗膜を電着塗装により形成することが可能となり、また（A）成分のT<sub>g</sub>を（B）成分のT<sub>g</sub>に対して特定のものを合成することにより、電着塗装後の柔軟度をコントロールすることが容易となる。

#### 【0030】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例により、さらに詳細に説明する。

【0031】合成例1 水溶性アクリル共重合樹脂（A成分）

表1に示す単量体を表1の割合で重合し、アクリル共重合樹脂ワニスを得た。ワニス特性を表1に示した。得られたワニスにカルボキシル基に対して、0.6当量のトリエチルアミンを加え均一に混合し水溶性とした。

【0032】合成例2 アルコキシシラン基を有する水溶性又は水分散型アクリル共重合樹脂（B成分）の製造  
スチレン（ST）、メチルメタクリレート（MMA）、*n*-ブチルアクリレート（*n*BA）、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート（2HEMA）、メタアクリ酸（MAA）、ラウリルメタアクリレート（LMA）及びアルコキシシラン化合物（B-O）を表2に示す割合で重合し、アルコキシシラン基を有するアクリル共重合樹脂ワニスを得た。重合に用いた溶剤は、イソプロパノール/ブチセロ=8/2（重量比）である。ワニス特性を表2に示した。得られたワニスにカルボキシル基に対して0.6当量のトリエチルアミンを加え、均一に混合し水溶性とした。表2に示した数平均分子量となるよう重合開始剤（AIBN）の量を決めた。

【0033】B-0-1：ビニルトリエトキシシラン  
B-0-2：γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン

【0034】合成例3 架橋性樹脂粒子の製造（D-1）

攪拌機、加熱槽、滴下ロート、冷却管を備した1リットルのガラス製丸底の反応容器に脱イオン水389.5部

とメタクリル酸メチル5部を仕込み、80℃まで昇温し、脱イオン水10部に溶解した過硫酸アンモニウム0.5部を投入し、5分間攪拌を行った。その後、スチレン30部、メタクリル酸メチル3部、アクリル酸*n*-ブチル50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部からなるモノマー混合物を2時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに1時間加熱（保温）と攪拌を維持し、白色のエマルジョンを得た。得られた架橋樹脂粒子の平均粒径は、0.3 μm であった。

【0035】合成例4 架橋性樹脂粒子の製造（D-2）

ステンレスビーカー中で、アクリル樹脂アミン中和物（コータックスWE-866：東レ製）22部、モノマー混合物（スチレン30部、メタクリル酸メチル13部、アクリル酸*n*-ブチル45部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、RA-1022（日本乳化剤）2部）、脱イオン水200部をよく攪拌し、モノマー乳化液とした。合成例2と同様の反応容器中で、このモノマー乳化液及び開始剤水溶液（A.C.V.A.1部、トリエチルアミン0.612部、脱イオン水308部）に1時間かけて滴下した。さらに、1時間保温、攪拌を継続しエマルジョンを得た。得られた架橋樹脂粒子の平均粒径は、0.1 μm であった。

【0036】合成例5 架橋性樹脂粒子の製造（D-3）

非架橋性のメチルメタクリレートを種子粒子として用いた以外は、合成例3と同様にして、平均粒径2 μm の架橋性樹脂粒子を得た。

#### 【0037】実施例1

表3に示した割合で、合成例2で得られたアルコキシシラン基を有する水溶性アクリル共重合樹脂ワニス（B成分）40重量%（固形分）に、該共重合体のカルボキシル基に対して0.6当量のトリエチルアミンを加え、（C-1）としてブトキシ/メトキシメチロール化メラミン樹脂（ニカラックMX-40：三和ケミカル（株）製）20重量%（固形分）を加えて均一に混合し、合成例1で得られた水溶性アクリル共重合樹脂ワニス（A成分）40重量%及び合成例3で得られた0.3 μm 架橋性樹脂粒子（D-1）10PHRを加えて混合し、純水で希釈して固形分15%の艶消し電着塗料組成物を得た。得られた艶消し電着塗料組成物の相溶性を評価した。結果を表3に示した。さらに、アルミニウム板（A6063S）にアルマイト処理（皮膜厚9 μm）したものを陽極とし、160Vの直流電圧にて2.5分間電着し、電着後水洗し、180℃で30分間焼付け、塗膜外観、艶消し度（光沢）、アルミ板との付着性及び塗膜硬度を評価し、結果を表3に示した。

【0038】評価方法及び評価基準

10

20

30

40

50

## (1) 相溶性

ガラス板に乾燥膜厚が約 5  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、140℃で20分間加熱し、透明度合を評価した。

○…………透明

×…………濁りがあり

## (2) 塗膜外観

焼付け後の電着塗膜面を目視でハジキ、ブツ、ヘコミ、ザラツキ等の異常の有無を評価した。

○…………異常なく良好

×…………異常あり

## (3) 艶消し度

60° 鏡面反射による光沢度を JIS K 5400 7.6 に準拠し測定した。

## (4) 付着性

素地との付着性を 1mm 目で 10×10 個のゴバン目テスト (JIS K 5400 準拠) を行った。剥離しない個数/10

0 を示した。

## (5) 硬度

焼付け後の塗膜を 20℃ まで徐冷後、JIS K 5400 8.4 準拠の鉛筆引っかかり値測定を行った。

【0039】実施例 2～12, 比較例 1～3

実施例 1 と同様に、表 3 に示す組成・割合で塗料化し、実施例 1 と同じ方法で塗装し評価を行い、結果を表 3 に示した。

AA : アクリル酸

10 HPA : ヒドロキシプロピルアクリレート

EA : エチルアクリレート

C-2 : HDI / オキシムブロック

(デスモジュール BL-3175 : 住友バイエル製)

C-3 : C-1 / C-2 = 8 / 2 (固形分重量比)

【0040】

表 1

	<u>A-a</u>	<u>A-b</u>	<u>A-c</u>	<u>A-d</u>	<u>A-e</u>
<u>A-1</u>					
MAA	—	6.1	—	—	—
AA	6.4	—	6.4	6.4	7.1
<u>A-2</u>					
2 HEMA	13.9	—	13.9	13.9	—
HPA	—	11.6	—	—	16.2
<u>A-3</u>					
MMA	47.2	53.4	—	29.2	46.6
ST	—	—	52.9	—	—
n-BA	—	—	—	—	30.1
LMA	32.5	28.9	—	50.5	—
EA	—	—	26.8	—	—
特性値					
酸化	50	40	50	50	55
水酸基	60	50	60	60	70
Tg (°C)	20	30	50	-10	20
数平均分子量	20000	30000	20000	20000	30000
NV (%)	50	50	50	50	50

配合量 : 重量部

【0041】

表 2

	<u>B-a</u>	<u>B-b</u>	<u>B-c</u>	<u>B-d</u>	<u>B-e</u>
<u>B-0</u>					
B-0-1	4.8	9.1	1.8	—	—
B-0-2	—	—	—	4.8	9.1
<u>B-1</u>					
MAA	7.3	7.0	7.3	7.3	7.0
<u>B-2</u>					
2 HEMA	13.3	12.7	13.3	13.3	12.7
<u>B-3</u>					
MMA	37.6	—	39.5	37.6	—
n-BA	37.0	34.6	38.5	37.0	34.6
LMA	—	—	—	—	—

13					14
ST	—	36.6	—	—	36.6
特性値					
酸化	47	45	48	47	45
水酸基	57	54	59	57	54
Tg (℃)	20	20	20	20	20
数平均分子量	30000	30000	30000	30000	30000
NV (%)	50	50	50	50	50

配合量：重量部

【0042】

表3 (その1)

組 成 割 合

例No.	A成分	B成分	C成分	D成分
実施例1	A-a	B-a	C-1	D-1
	20	40	40	10
実施例2	A-a	B-b	C-1	D-1
	20	40	40	10
実施例3	A-b	B-b	C-1	D-1
	10	60	30	10
実施例4	A-a	B-a	C-1	D-2
	10	30	60	10
実施例5	A-a	B-c	C-1	D-2
	40	20	40	10
実施例6	A-c	B-a	C-3	D-2
	20	40	40	10
実施例7	A-a	B-d	C-1	D-1
	20	40	40	10
実施例8	A-c	B-d	C-1	D-1
	40	30	30	10
実施例9	A-d	B-d	C-1	D-1
	40	30	30	2
実施例10	A-e	B-e	C-1	D-1
	5	75	20	50
実施例11	A-a	B-e	C-1	D-3
	30	30	40	10
実施例12	A-b	B-e	C-2	D-3
	20	40	40	10

配合量：重量部（ただし、D成分の架橋性樹脂粒子はP  
HR）

【0043】

表3 (その2)

組 成 割 合

例No.	A成分	B成分	C成分	D成分
比較例1	—	B-a	C-1	D-1
	0	60	40	10
比較例2	A-a	—	C-1	D-1
	60	0	40	10
比較例3	A-a	B-a	C-1	D-2
	55	5	40	10

配合量：重量部（ただし、D成分の架橋性樹脂粒子はP  
HR）

【0044】

表3 (その3)

結 果

15

16

例No.	相溶性	外観	艶消し度	付着性	硬度
実施例 1	○	○	2 0	100/100	4 H
実施例 2	○	○	1 5	100/100	4 H
実施例 3	○	○	1 0	100/100	4 H
実施例 4	○	○	2 5	100/100	5 H
実施例 5	○	○	7 0	100/100	4 H
実施例 6	○	○	2 2	100/100	4-5H
実施例 7	○	○	1 8	100/100	4 H
実施例 8	○	○	2 8	100/100	3 H
実施例 9	○	○	2 9	100/100	4 H
実施例10	○	○	8	100/100	2 H
実施例11	○	○	1 5	100/100	4 H
実施例12	○	○	1 8	100/100	4 H
比較例 1	○	×	8	100/100	4 H
比較例 2	○	○	9 5	100/100	4 H
比較例 3	○	×	8 5	100/100	4 H

【0 0 4 5】

【効果】艶消し度合を任意にコントロールすることにより、所望の艶が得られる。さらに、架橋性樹脂粒子を併用することで艶ムラが起きず、水溶性又は水分散型のア

クリル共重合樹脂のガラス転移温度を特定のものを用意することで、電着塗膜の柔軟度等の物性をコントロールすることができ、被塗物の目的に応じて使い分けることが可能となった。

20

フロントページの続き

(72)発明者 稲田 政幸  
東京都品川区南品川 4 丁目 1 番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 谷口 英二  
千葉県市原市千種海岸 2 番 1 東レ株式会  
社千葉工場内